

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001564

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-025780
Filing date: 02 February 2004 (02.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2005/001564

27. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 2 5 7 8 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 5 7 8 0]

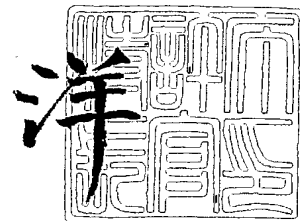
出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人科学技術振興機構



2 0 0 5 年 3 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 8 1 7 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 16P102
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G01B 5/20
【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内澱橋通 1 2 - 4 7 ロイヤルヒルズ広瀬
 川 5 0 1
 【氏名】 安部 隆
【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内亀岡北裏町コーポ阿部 2 0 7 号室
 【氏名】 李 麗
【特許出願人】
 【識別番号】 503360115
 【氏名又は名称】 独立行政法人 科学技術振興機構
 【代表者】 沖村 憲樹
【代理人】
 【識別番号】 100092392
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小倉 亘
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011660
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

圧電材料の被加工面に塗布したマスク材料をパターンニングした後、マスク材料の溶媒を含む蒸気と接触させて被加工面上でマスク材料をリフローさせ、リフローにより盛り上がったマスクをドライエッチングすることにより、マスクの膜厚分布を反映した三次元形状に圧電材料を表面加工することを特徴とする圧電素子の製造方法。

【請求項 2】

素子形成部を除く圧電材料の被加工面を撥油処理する請求項 1 記載の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】圧電素子の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、素子中央部に大きな質量を分布させた三次元形状の表面をもつ圧電素子を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基準周波数の発信源、電子電気機器のクロック等、広範な分野で水晶振動子を初めとする圧電素子が使用されており、情報処理、伝達能力を高性能化するための薄型化やレンズ形状への加工法に関する研究・開発が進められている。たとえば、電極直径が数mm以上の大型振動子では、湿式エッチングにより成形した凸部の端面を機械研磨等で曲面に加工する方法が採用されている。電極直径1mm以下の小型振動子では、凹面加工によって支持損失を低減した高品質振動子を作製している。

【0003】

凹面加工の一形態として、最終目標に近いプロフィールに成形した後でドライ加工する方法も提案されている（特許文献1）。マイクロ金型やリフローを用いたマイクロ加工技術（非特許文献1）、ホトマスクを透過する光量を制御して所望の膜厚分布を感光材料に与えた後でドライ加工する方法（特許文献2）も知られている。これらの方法で作製した振動子は、分子の吸着を共振周波数の変化として検出する水晶振動子マイクロバランス（QCM）として利用可能であり、水晶振動子をアレイにしたマルチチャンネル型水晶振動子マイクロバランスに使用できる。

【特許文献1】特開2002-368572号公報

【特許文献2】特開2003-234632号公報

【0004】

熱リフロー法による場合、熱流動で移動可能な距離が数十 μm に留まるため直径100 μm 程度の凸形状が限界であった。数十 μm 以上の厚膜レジストを使用することにより直径の大きな凸形状を形成できるが、厚いレジスト膜ほど膜厚分布が不均一になりやすい。不均一な膜厚分布は、製品形状に悪影響を及ぼす。光量制御で所定の膜厚分布を付ける方法は、常法に比較してマスクの作製コストが非常に高く、経済的な制約から適用対象が限られる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

膜厚分布を高精度に制御したマスクが被加工材の被加工面に設けられると、マスクの膜厚分布を反映した表面形状に被加工材を加工でき、質量負荷に対する振動特性の安定化が予測される。本発明者等は、かかる観点から圧電材料の表面にパターンニングされたマスク材料を加熱溶融する方法、圧電材料の表面に塗布されたマスク材料に精密型を圧着する方法等で膜厚分布を制御することを提案した（特許文献3）。

【特許文献3】特願2003-142894号

【0006】

本発明者等は、被加工材に塗布されたマスク材料の膜厚分布について調査・検討を更に進めた。その結果、被加工材に塗布されたマスク材料に溶媒蒸気を接触させると、マスク材料が再溶解し、表面張力によって盛り上がることを見出した。本発明は、該知見をベースとし、溶媒含有蒸気との接触によるマスク材料のリフローを利用することにより、熱リフローにみられるサイズの制約がなく、比較的安価で且つ容易に所定の膜厚分布をもつマスクを形成し、該マスクの膜厚分布が反映された表面形状に加工された圧電素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、圧電材料の被加工面に塗布したマスク材料をパターンニングした後、マスク材料の溶媒を含む蒸気と接触させて被加工面上でマスク材料をリフローさせ、リフローにより盛り上がったマスクをドライエッチングすることにより、マスクの膜厚分布を反映した三次元形状に圧電材料を表面加工することを特徴とする。

【0008】

マスク材料は圧電材料の被加工面に塗布された後でパターンニングされるが、素子形成部を除く圧電材料の被加工面を撥油処理することが好ましい。撥油処理された被加工面は、溶媒蒸気との接触でリフローしたマスク材料を弾き、リフロー域を制限して所定の素子形成部にマスク材料を凝集させる。撥油処理は、マスク材料の塗布前又は塗布後の何れでも良く、溶剤に対する濡れ性が低い薄膜を設ける方法、撥油剤を塗布する方法等がある。

【発明の効果】

【0009】

被加工材の被加工面にホトレジスト等のマスク材料を塗布した後、溶剤の蒸気流を用いてマスク材料をリフローさせると凸形状の膜厚分布が得られる。該膜厚分布を利用するとき、熱リフローよりも適用可能なサイズの範囲が広く、ミクロンサイズからセンチオーダーの直径までの曲面を与えることができる。窒素等の不活性ガスで希釈した溶剤を流すことにより蒸気の流量を制御でき、シャワーヘッドを用いることにより蒸気流の均一な流れが確保される。

【0010】

被加工面を部分的に撥油処理した被加工材では、撥油処理していない被加工面にマスク材料のリフロー域が制限され、凸形状の膜厚分布をもった単数又は複数の隆起マスクを被加工面の所定域に形成できる。複数の隆起マスクを設けた被加工材をドライエッチングすると、隆起マスクの膜厚分布を反映した三次元形状の加工部（素子部）が複数形成される。したがって、所定の配列パターンで複数の圧電素子を配置したマルチチャンネル型圧電素子の製造にも応用でき、高機能センサへの展開が期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明では、次の工程で圧電素子を製造する。

圧電材料の被加工基板 11 にスピンコート法等で感光性樹脂等のマスク材料を塗布し、所望の膜厚をもつマスク 12 にパターンニングする（図 1a）。一つの被加工基板 11 に複数の圧電素子を作りこむ場合、最密充填型にマスク 12 を配置すると最も高密度に圧電素子を配置できる。マスク材料には、ホトリソグラフィ、レーザー描画、スクリーン印刷等でパターン形成可能な有機ポリマー、無機ポリマー、ゾル-ゲル膜形成用セラミックスの前駆体等を使用できる。

【0012】

パターンニング後、被加工基板 11 の表面張力を低下させ、マスク材料の溶剤を弾く表面処理剤 13 で被加工基板 11 の素子形成部以外の被加工面を修飾する（図 1b）。表面処理剤 13 に代え、溶剤に対する濡れ性の低い撥油皮膜を被加工基板 11 の被加工面に設けても良い。表面処理剤 13 の塗布や撥油皮膜の形成は、マスク材料が塗布される前の被加工面を対象にすることもできる。表面処理剤 13 は、 $-CH_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-(CH_2)-$ 、 $-(CF_2)-$ 等の官能基を含む有機、無機ポリマーからマスク材料に応じて選択される。具体的には、フルオロカーボン系ポリマー、シリコン系ポリマー等が挙げられる。

【0013】

表面修飾した被加工基板 11 をチャンバにセットし、溶剤蒸気 V を含む不活性ガスをチャンバ内の被加工基板 11 上に送り込むと、マスク材料が溶剤に再溶解して被加工面上をリフローする。溶剤には、キシレン、トルエン等のシンナー、アセトン、アルコール類等、マスク材料を効率よく溶解させる高揮発性物質が使用される。ホトレジスト等の市販マスク材料を使用する場合には、専用のシンナーを使用できる。

【0014】

多量の溶剤を含む溶剤蒸気 V をマスク 12 に接触させるほど、溶剤への溶解が促進され

、マスク材料の粘性が低下し流動性が増加する。溶剤蒸気Vとしては、十分な蒸気量を確保するため不活性ガスで希釈した溶剤蒸気が好ましく、不活性ガス供給量によって溶剤濃度が調整される。また、均一な流量分布で溶剤蒸気Vを被加工基板11の被加工面に供給するシャワーヘッドを使用すると、被加工面上でマスク材料が均等に再溶解・リフローする。溶剤蒸気Vの導入に際し、溶剤を蒸発させた温度よりも低温に基板温度を設定すると、マスク12の表面における溶剤の選択的な濃縮が可能になる。

【0015】

リフローしたマスク材料は、表面張力によって被加工面の一部に凝集し、凸形状の隆起マスク14となって盛り上がる(図1c)。整形された隆起マスク14の曲率は、マスク材料の膜厚や重力に応じて定まり、マスク材料を厚く塗布するほど半径の小さな凸レンズ形状になる。また、重力の影響を受け、上下等の基板配置状態に応じて曲率が僅かに変化する。

マスク材料が隆起マスク14に整形される過程で、素子形成部を除く被加工基板11の被加工面が撥油処理剤又は撥油性薄膜で撥油処理されているので、マスク材料のリフロー域が素子形成部に限定される。勿論、溶剤に対する濡れ性の低い圧電材料を被加工基板11に使用する場合、撥油処理を省略可能である。

【0016】

隆起マスク14の形成後、被加工基板11を加熱してマスク材料から溶剤を蒸発させ、UV照射で隆起マスク14を硬化させる(図1d)。次いで、被加工基板11をドライエッチングすると、隆起マスク14の膜厚分布が反映された三次元形状15に被加工基板11が表面加工される(図1e)。

ドライエッチングでは、PFC(パーフルオロカーボン)、SF₆、塩素、ヨウ素系ガスが選択反応性ガスGとして使用される。選択反応性ガスGは、単独で或いは高密度化したプラズマとして用いられ、被加工基板11を選択的に加工又は脆弱化するラジカル等の供給源となる。物理的エッチング作用を呈するAr、Kr、Xe等の非選択反応性ガス、更には保護膜、ひいては選択比を変える作用を呈するH₂、O₂等の選択性制御ガスを選択反応性ガスGに混合したガスも使用可能である。

【0017】

混合ガスを用いたドライエッチングでは、選択反応性ガスGに対する非選択反応性ガス、選択性制御ガスの比率をエッチング中に変えることにより加工速度比を制御できる。たとえば、隆起マスク14をドライエッチングする途中で、非選択反応性ガスの多いガス組成から選択反応性ガスの多いガス組成に切り替える。この場合、ガス組成の切替前では隆起マスク14の膜厚分布が被加工基板11に転写され、切替後では被加工基板11が優先的にエッチングされる。その結果、隆起マスク14の膜厚分布を増幅した三次元形状15に被加工基板11が加工される。

【0018】

被加工基板11が所定の三次元形状15に表面加工された後、ドライエッチングでダメージを受けた損傷部をフッ酸等で除去し、洗浄する。そして、マスク蒸着、ホットレジストを用いた直接パターンニング等で電極をパターンニングすると、目標の圧電素子が得られる。

作製された圧電素子20を厚い支持基板21にシリコン樹脂等の接着剤22で固定すると、機械的な強度が補完される(図2)。支持基板21には、圧電素子20のコンベックス加工面20aを収容する凹型穴21aが形成されている。支持基板21の隣り合う凹型穴21a間、外部に対向する部分に調整溝21bを形成すると、外部との圧力差や温度差が低減される。振動特性は、圧電素子20に設けた表面電極23a、裏面電極23bを介して取り出される。

【実施例】

【0019】

厚み: 100 μ mのATカット水晶板を被加工基板11に用いた。溶剤蒸気Vは、ホットレジスト(AZP4400:クラリアント株式会社製)の溶剤:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を75℃以上の温度に加熱して窒素ガスでバブリングする

ことにより用意した。

ホトレジスト（マスク材料）を被加工基板 11 にスピンコートし、平均膜厚： $6\mu\text{m}$ のマスク 12 を形成した。ホトリソグラフでマスク 12 をパターンニングした後、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）を表面処理剤 13 として被加工基板 11 の被加工面にスピンコートし、被加工面の表面張力を低下させた。

【0020】

被加工面が乾燥した後、被加工基板 11 をチャンバ内のステージにセットし、常温近傍の温度に保持した。ステージ上の被加工基板 11 に対向配置したフッ素樹脂製パイプから溶剤蒸気 V を被加工面に導きマスク 12 と接触させた。溶剤蒸気 V はマスク 12 のホトレジストに選択的に凝縮され、供給開始から 10 分経過した時点でホトレジストがリフローし、半球状の隆起マスク 14 が形成された。

隆起マスク 14 が所定の凸形状に整形された段階で、フッ素樹脂製パイプから送り込まれるガスを窒素ガス単体に切り替え、隆起マスク 14 が乾燥するまで窒素ガスを流し続けた。隆起マスク 14 が乾燥した後、加熱・UV 照射によってホトレジストを硬化させた。硬化した隆起マスク 14 は、中央部が $14\mu\text{m}$ で周縁部（膜厚： $0\mu\text{m}$ ）に向かって薄くなる半球形状の膜厚分布をもっていた。

【0021】

次いで、 $\text{SF}_6:\text{Xe}=1:1$ の混合ガスを用いた反応性イオンエッチング法で被加工基板 11 を雰囲気圧： 0.2Pa 、セルフバイアス電圧： -300V 、常温の条件下でドライエッチングした。この条件下では選択比が 0.3 であった。ドライエッチングで被加工基板 11 に形成された三次元形状 15 の膜厚分布は、高さ方向に関して隆起マスク 14 の膜厚分布に選択比を掛けた分布に変換されており、隆起マスク 14 の中央部高さ： $14\mu\text{m}$ が三次元形状 15 の中央部高さ： $4\mu\text{m}$ 程度になった。

作製された水晶振動子は、共振周波数が 20MHz で、未加工の水晶板に比較して 50 % 以上大きな粘弾性負荷に対しても直線的な周波数応答性を示した。 0.8MHz 以上の高周波領域においても、主振動近傍に副振動が全く検出されなかった。この結果から、得られた水晶振動子が振動特性の安定性に優れていることが理解できる。

【産業上の利用可能性】

【0022】

以上に説明したように、被加工基板 11 上でパターンニングされたマスク 12 をマスク材料の溶媒蒸気でリフローさせて凸形状の隆起マスク 14 に整形した後、被加工基板 11 をドライエッチングすると、隆起マスク 14 の膜厚分布を倣った三次元形状 15 に被加工基板 11 が表面加工される。作製された圧電素子は、中央部に大きな質量をもっているためオイル、ゲル等、粘弾性の高い溶液や巨大分子の計測に優れた特性を示し、蛋白質、DNA 短鎖、バイオ、化学分析、医療診断チップ等の高性能素子として使用される。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図 1】圧電材料に凸型三次元形状に加工するドライエッチングプロセスのフロー図

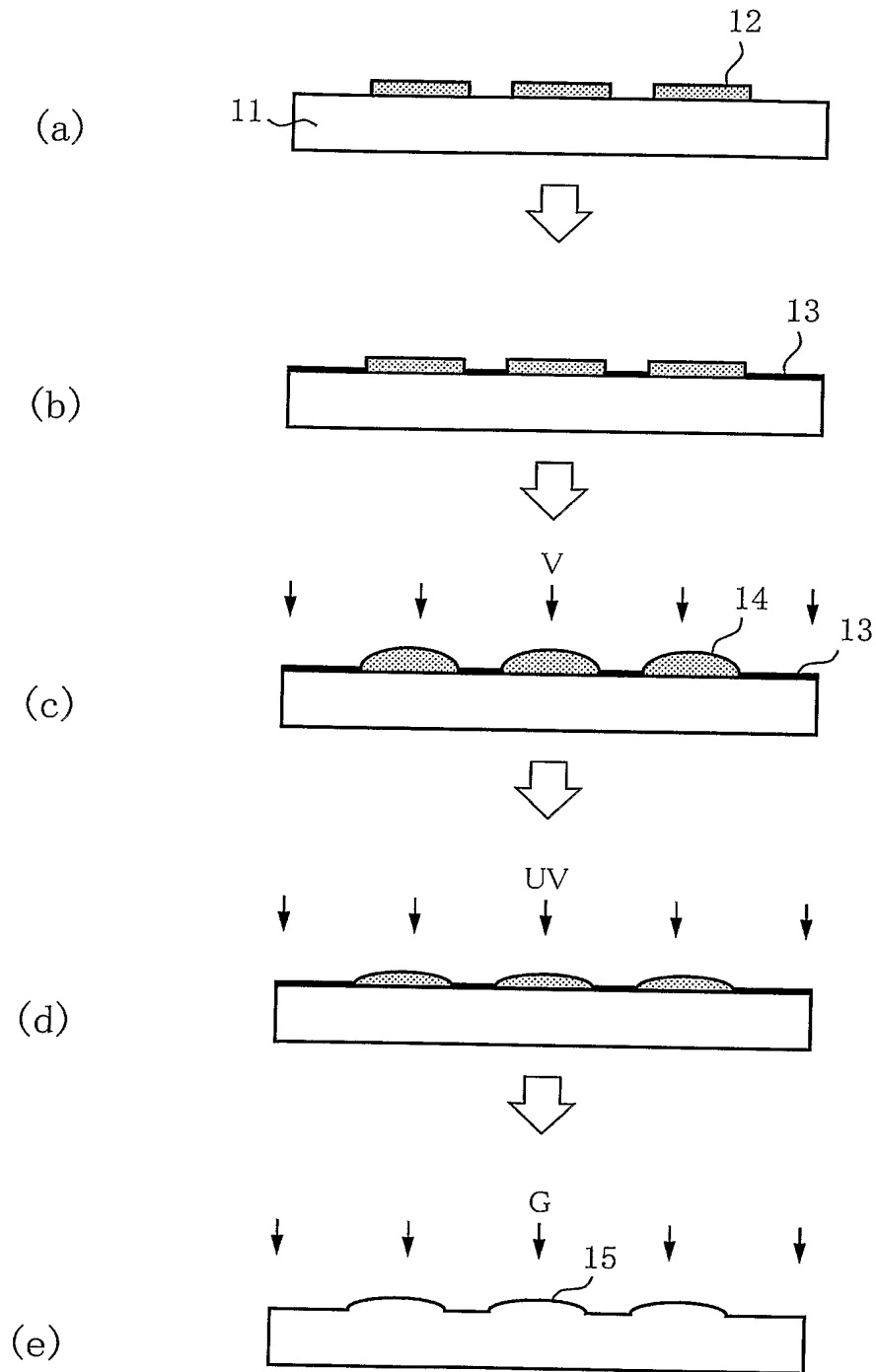
【図 2】作製された圧電素子を支持基板に接着した断面図

【符号の説明】

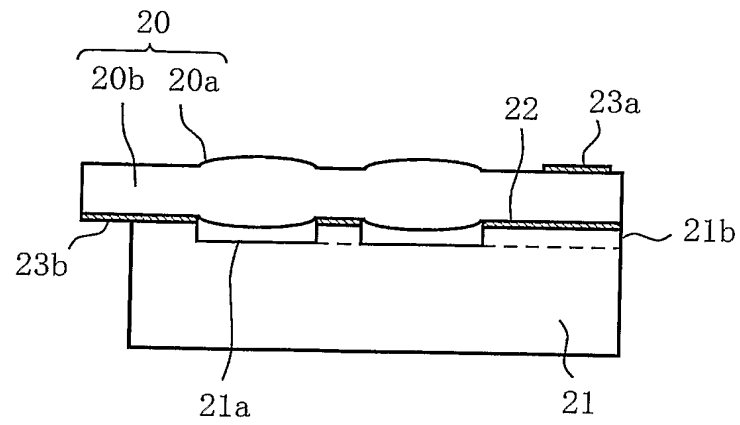
【0024】

11：被加工基板 12：マスク 13：表面処理剤 14：隆起マスク 15：隆起マスクの膜厚分布を倣った三次元形状
20：圧電素子 21：支持基板 22：接着剤 23a, 23b：電極
V：溶剤蒸気 G：選択反応性ガス

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 パターニング後のマスク材料を凸型曲面形状に整形した後でドライエッチングすることにより、中央部の質量を大きくした圧電素子を提供する。

【解決手段】 圧電材料 1 1 の被加工面に塗布したマスク材料 1 2 を溶剤蒸気 V と接触させてリフローさせ、マスク材料の表面張力で中央部が盛り上がった隆起マスク 1 4 に整形する。次いで、ドライエッチングすると、隆起マスク 1 4 の膜厚分布を倣った三次元形状 1 5 に圧電材料 1 1 が表面加工される。表面処理剤 1 3 等で圧電材料を撥油処理すると、マスク材料のリフロー域が限定され、隆起マスク 1 4 の分布、形状を制御できる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 2 5 7 8 0
受付番号	5 0 4 0 0 1 6 8 7 1 8
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 6 年 2 月 3 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 2月 2日

特願 2004-025780

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[503360115]

1. 変更年月日

2003年10月 1日

[変更理由]

新規登録

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

独立行政法人 科学技術振興機構

2. 変更年月日

2004年 4月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

独立行政法人科学技術振興機構